６．分析

測定及び分析は、教育訓練を受けたか、もしくは経験を積み熟練した者が担当する。測定にあたっては、常に同一の分析精度を維持するため、機器類，器具及び試薬の管理方法について、ＳＯＰ（標準作業手順書　資料３参照）を作成する。

６．１ 分析の概要

分析機関に到着した試料については、速やかに 25±0.5℃の恒温槽中において、ｐＨ及びＥＣを測定するとともに、0.01mol/L の硫酸を用いた滴定によりアルカリ度を測定する。他項目の測定については、５．１．３で示したろ過処理を行い、5℃以下の暗所において冷蔵保存し、１週間以内に分析を完了するものとする。

各分析項目と分析方法は表－６．１に示すとおりである。

水質分析を行うにあたっては、測定毎に検量線の作成を行う。

検量線の作成にあたっては、分析項目毎に濃度を数段階用意する。測定は同濃度について 3 回行う(ｎ＝３)。これにより下記１）～６）の値を求める。

なお、検量線の範囲内の濃度で測定する。検量線をはずれたものは、適当な濃度に希釈して測定する。

また、精度の確認のために検量線作成毎に、６．２．３）に示す標準参照試料を同時に測定しておく。（測定が長時間に及ぶ場合は、２０試料に１回の割合で標準参照試料を測定することが望ましい。）

１）最大値$(X_1)=X_{max}$

２）最小値$(X_2)=X_{min}$

３）範囲 R＝｜X_1-X_2｜

４）平均値$(X)=\dfrac{m_1+m_2+m_3}{3}$

注）pH の平均値＝-log（$(10^{-pHm1}+10^{-pHm2}+10^{-pHm3})/3$）

５）標準偏差 (s) ＝ $\sqrt{\dfrac{S}{2}}$

ここで、

$$S=\sum_{i=1}^{3}X_i^{\,2}-\left(\sum_{i=1}^{3}X_i\right)^2/3$$　　S：偏差平方和

６）変動係数$(CV\%)=(s/X)\times 100\%$

分析結果については、「８．測定データのまとめ方」にしたがってデータをまとめ、「９．結果の報告」にしたがって結果報告を行う。報告書は、「Ⅲ　報告書式および様式」にしたがって作成する。

表－６．１　分析項目と分析方法

分析項目	調査地点			分析方法
	湖沼	河川	湧水	
◎pH	○	○	○	○pH 計
◎電気伝導率(EC)	○	○	○	○電気伝導率計
◎アルカリ度(pH4.8)	○	○	○	・ビュレット ○pH メーター付きデジタル・ビュレットによる滴定
◎アンモニウムイオン(NH_4^+)	○	○	○	・イオンクロマトグラフ法 ○インドフェノール青吸光光度法
◎カルシウムイオン(Ca^{2+})	○	○	○	○　イオンクロマトグラフ法 ・原子吸光光度法(フレーム)
◎ナトリウムイオン(Na^+)	○	○	○	○　イオンクロマトグラフ法 ・原子吸光光度法(フレーム)
◎マグネシウムイオン(Mg^{2+})	○	○	○	○　イオンクロマトグラフ法 ・原子吸光光度法(フレーム)
◎カリウムイオン(K^+)	○	○	○	○　イオンクロマトグラフ法 ・原子吸光光度法(フレーム)
△全アルミニウム	○	○	○	○　原子吸光光度法 ・ICP 法、吸光光度法
◎硝酸イオン(NO_3^-)	○	○	○	○　イオンクロマトグラフ法 ・吸光光度法
○亜硝酸イオン(NO_2^-)	○	○	○	○　イオンクロマトグラフ法 ・吸光光度法
◎硫酸イオン(SO_4^{2-})	○	○	○	○　イオンクロマトグラフ法 ・比濁法
◎塩化物イオン(Cl^-)	○	○	○	○　イオンクロマトグラフ法 ・硝酸銀滴定法
○りん酸イオン(PO_4^{3-})	○	○	○	○吸光光度法
○有機態炭素(DOC)	○	○	○	○　燃焼酸化-赤外線式 TOC 自動計測法 ・湿性酸化法
△化学的酸素要求量(COD_{Mn})	○			○100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量
◎クロロフィル量(Chl－a)	○			○SCOR／UNESCO 法

・　分析項目における区分は、優先順(◎：年４回必須項目，○：年１回必須項目，△：選択項目)を示す。
・　調査地点の○は、調査を行う項目を示す。
・　分析方法の○は、主分析方法を示す。

６．２　分析に使用する純水と標準溶液，標準試料

試料の分析・測定に用いる純水，試薬等については、あらかじめ測定対象物質に妨害を及ぼす物質がないことを確認するとともに、測定対象物質のブランク値についても可能な限り低減する必要がある。

１）純水

分析、洗浄および試料の希釈に用いる純水は、0.15mS/m 未満のものを使用する。

２）標準溶液，標準試料

測定値は、採取試料と標準試料の測定結果に基づいて求められるため、測定値の信頼性を確保するためには、トレーサビリティの保証された標準溶液、標準物質を使用する。

３）標準参照試料

分析機器の管理に使用するため、濃度の保証された標準参照試料（Certified Reference Material:以下「CRM」と略称）としては米国の National Institute of Standard and Technology（NIST）の Standard Reference Material（SRM）がある。しかし、日常の機器の管理には、CRM の使用は高価なため、模擬陸水を調整し、所内標準物質（ワーキングスタンダード）として用いる。

（分析精度管理調査に用いた、濃度値が公表されている模擬陸水を使用しても良い）

６．３　分析機器の使用前確認と調整

分析機器の使用にあたっては、機器毎に以下の点検を行い、信頼できる測定値が得られることを確認してから使用する。なお、必要であれば調整を行う。

１）ｐH計

精度管理上、ｐHは 25±0.5℃で測定する。恒温槽(25℃)中にｐH標準液を浸し、ｐH計の校正、繰り返し試験および直線性試験を行い、信頼できる測定値が得られることを確認した後に測定を行う。付属している温度計についても、標準温度計と比較し、信頼できる測定値が得られることを確認しておく。また、校正中の温度変動が規格内（±0.5 ℃）に入るように、恒温槽の温度制御ができることを確認する。

現地でのｐH測定はガラス電極付携帯用ｐH計で行う。現地で測定する前に標準溶液を用いて校正する。

２）ＥＣ計

精度管理上、ＥＣの測定は 25℃で行うので、恒温槽（25℃）中でＥＣ計の校正、繰り返し試験および直線性試験を行い、信頼できる測定値が得られることを確認する。

付属している温度計についても、標準温度計と比較し信頼できる測定値が得られることを確認する。また校正中の温度変動が規格内に入るように、恒温槽の温度制御（25±0.5℃）ができることを確認する。

現地でのＥＣ測定は携帯用ＥＣ計で行う。現地で測定する前に標準溶液を用いて校正する。現地の水温で電気伝導度を測定した場合は、25℃の値に換算する。換算式は次のとおりである。

$$(EC(t)) = (EC(25)) \times [1+0.0191(t-25)] \qquad t: \text{現地の水温}$$

３）ｐＨ計付デジタルビュレット装置（アルカリ度）

アルカリ度の測定には可能な限り、ｐＨ計付のデジタルビュレット装置を使用する。終点のｐＨ設定値は 4.8 とする。ｐＨ計の校正は１）にしたがって、適正に行う。

４）イオンクロマトグラフ

溶離液の組成、流速の条件を設定し、測定対象イオンが十分に分離できるように調整し、応答が安定していること、所定の感度が得られることを確認する。

５）原子吸光光度計

中空陰極ランプの電流値、バーナーの高さ、燃料ガス及び助燃ガスの流量、測定波長、スリット幅等の条件を設定し、応答が安定していること、所定の感度が得られることを確認する。干渉の可能性がある場合には、光学的バックグラウンド補正や添加剤による補正等が適切に行われ、信頼できる測定値が得られることを確認する。

６）吸光光度計

測定対象イオン種について、吸光度が安定し、所定の感度が得られることを確認する。光学的妨害の可能性がある場合には十分な信頼性が得られるように、必要な調整を行う。

６．４　分析方法

試料溶液については、各測定項目ごとに準備すること。特に、ｐＨを測定した試料溶液を、他の分析（ＥＣ，アルカリ度，イオン分析）に用いることは絶対に行わないこと。
（ｐＨ電極の内部液が試料に混入することによる、コンタミネーションのため）
同じ試料溶液でｐＨとＥＣを測定する場合は、ＥＣを測定してからｐＨを測定すること。

６．４．１　ｐＨ

ｐH の測定には、JIS Z 8802 によるガラス電極法を適用する。

(解説)

ｐＨは試料採取後直ちに測定する。詳細は、JIS K 0102 12 に従う。
なお、ｐＨの測定は、25±0.5℃の恒温槽を使用して行うことが望ましい。

１）ｐＨ計の校正

① ｐＨ計の電源を入れ、検出部[ガラス電極(1)(2)及び参照電極(3)、温度計など]を取り付ける。
② 検出部を水で繰返し 3 回以上洗い、きれいな柔らかい紙(ティシュペーパー、フィルター、脱脂綿など)でぬぐっておく。
③ 中性りん酸塩ｐＨ標準液をビーカーにとり、検出部を浸す。温度補償用ダイヤルまたはデジタルスイッチの設定のあるものは、目盛値を中性りん酸塩ｐＨ標準液の温度に合わせる(4)(5)。
④ 中性りん酸塩ｐＨ標準液の温度に対応するｐＨ値に調整ダイヤル(非対称電位調整ダイヤル)を調節して合わせる。
⑤ 検出部を水で繰り返し 3 回以上洗い、きれいな柔らかい紙などでぬぐっておく。
⑥ 試料のｐＨ値が７以下の場合は、フタル酸塩ｐＨ標準液またはしゅう酸塩ｐＨ標準液をビーカーにとり検出部を浸す。スパン調整ダイヤルを調節して、使用したｐＨ標準液の温度に対応するｐＨ値に合わせる(5)。試料のｐＨ値が７を超える場合は、ほう酸塩または炭酸塩ｐＨ標準液を用い、同じ操作でｐＨ標準液の温度に対応するｐＨ値に合わせる(5)。
⑦ 再び②～⑥の操作を行い指示値がｐＨ標準液の温度に対応するｐＨ値の±0.05(6)で一致するまでこの操作を繰り返す。

注(1) 長く乾燥状態にあったガラス電極は、あらかじめ水に浸して平衡に達してから使用する。

注(2) ガラス電極が汚れている場合は、必要に応じて洗剤や塩酸(1＋20)などで短時間で洗い、更に流水で十分に洗う。電極の取扱いは取扱説明書による。

注(3) 参照電極の汚れの除去はガラス電極と同じ操作で行い、内部液(塩化カリウム溶液)の交換などは取扱説明書を参照する。

注(4) ｐＨ標準液の温度は、できるだけ試料の温度に合わせる。

注(5) 各ｐＨ標準液の温度測定の精度は±0.5℃で行い、校正中のｐＨ標準液の温度変動は±2℃(ｐＨ計形式Ⅰでは±0.5℃)になるようにする。

注(6) ｐＨ計形式Ⅰでは±0.02、ｐＨ計形式Ⅲでは±0.1で一致するまで繰り返す。

2）操作

① 校正されたｐＨ計の検出部を、水で繰り返し 3 回以上洗い、きれいな柔らかい紙などでぬぐっておく。

② 試料をビーカーにとり、検出部を浸す。温度補償用のダイヤル、またはデジタルスイッチの設定のあるものは目盛値を試料の温度(7)に合わせた後、ｐＨ値を測定する。

③ 検出部を取り出し、水で繰返し 3 回以上洗い、きれいな柔らかい紙などでぬぐっておく。

④ 再び試料をビーカーにとり、検出部を浸し、ｐＨ値を測定する(7)。

⑤ 再び③，④の操作を行って、3 回の測定値が±0.1(8)で一致した測定値を平均して、試料のｐＨ値を算出する。

注(7) ｐＨ値は試料の温度によって異なるので、試料の温度測定精度は±0.5℃で測定し、試料の温度変動は±2℃以内にする。

注(8) 緩衝性の低い試料は、容易にｐＨ値が変化するため、ｐＨ値が±0.1の繰り返し性から得られない場合がある。この場合は、ｐＨ値が±0.2で一致する値を平均してｐＨ値を算出する。

また、大気中の二酸化炭素で容易にｐＨ値が変動する場合には、流液形の電極を使用するとよい。

６．４．２　ＥＣ（電気伝導率）

ＥＣの測定には、電気伝導度計を用いる。

(解説)

ＥＣ（電気伝導率）は溶液がもつ電気抵抗率(Ω・m)の逆数に相当し、S/mの単位で表す。また、電気伝導度は、溶液がもつ電気抵抗(Ω) の逆数に相当し、S の単位で表す。水の試験では、25℃の値を用いて、S/m 及び S の千分の一を単位としそれぞれmS/m(1)及びmS で表す(2)。

注(1)：mS/mはミリジーメンス毎メートルと読む。

注(2)：1μS/cm は、SI 単位では 0.1mS/m に相当する。

詳細は、JIS K 0102 13 に従う。

ＥＣの測定は、25±0.5℃の恒温槽を使用して行うことが望ましい。

・操作

１）あらかじめ電気伝導度計の電源を入れておく。試料の電気伝導率に応じて、表－６．２に示すセル定数をもった電極を用い、水でセルを 2～3 回洗う。(特に汚れている場合には、塩酸(1+100)に浸し、更に流水で十分に洗い、最後に水で２～３回洗う)

表－６．２　セル定数と測定範囲

セル定数(※)		測定範囲	
m^{-1}	cm^{-1}	mS/m	(μS/cm)
1	0.01	2 以下	20 以下
10	0.1	0.1～20	1～200
100	1	1～200	10～2000
1000	10	10～2000	100～20000
5000	50	100～20000	1000～200000

注(※) セル定数　$m^{-1} \times 0.01 = cm^{-1}$

２）セルを試料で２～３回共洗いした後、試料を満たし、25±0.5℃(3)に保って電気伝導度(4)(5)の測定を行う。測定値が±3%（6）で一致するまで試料を数回取り替えて測定を繰り返し、その電気伝導度を求める。

３）電気伝導度から次の式によって試料の電気伝導率(mS/m)(25℃)を算出する。

$$L = J \times L_X$$

L　：試料の電気伝導率(mS/m)(25℃)

J　：セルの定数(m^{-1})

L_X ：測定した電気伝導度（mS）

注(3) 精度を特に必要としない場合には、温度補償回路を組み入れた電気伝導度計を用いる。電気伝導率は、温度によって変化し、1℃上昇で約 2%大きくなる。ただし、電気伝導率が 1mS／m（10μS／ｃm）以下になると、水の解離によって生じる水素イオン及び水酸化物イオンの影響が大きくなる。

注(4) 電気伝導度計の指示が電気抵抗（Ω）になっている時は、次の式によって電気伝導率を計算する。

$$L = J / R_X \cdot 10^3$$

Ｌ　：試料の電気伝導率(mS/m)(25℃)

Ｊ　:セルの定数(m^{-1}) ただし電気伝導率(Ω･m)で示される場合は1とする。

R_X ：測定した電気抵抗 （Ω）

注(5) 電気伝導度計の指示が電気伝導度(μS)になっている場合は、次の式によって電気伝導率(mS/m)を算出する。

$$L = J \times L_x \times 0.1$$

Ｌ　：試料の電気伝導率(mS/m)(25℃)

Ｊ　：セルの定数(cm^{-1})

L_X ：測定した電気伝導度（μS）

注(6) 試料の電気伝導率が１mS/m(25℃)未満の場合には、±3%で一致しないことがあるので、JIS K 0552 に従って試験するか、又は流液形のセルを用いる。

備考　　セル定数の測定又はセル定数の確認

セル定数の測定又はセル定数の確認は、試料を試験するたびに行う必要はないが、定期的に塩化カリウム標準液を用いて、その数値を確かめ、校正を行う。（校正の目安としては、２ヶ月に１回程度とする）

校正方法については、計器の取扱説明書に準ずる。

ＫＣｌ溶液の２５℃における電気伝導率を表６－３に示す。

表－６．３　ＫＣｌ溶液の電気伝導率

濃度（mol/L）	電気伝導率(mS/m)　at　25℃
0.0001	1.49
0.0005	7.39
0.0010	14.70

６．４．３　アルカリ度

アルカリ度の測定にはビュレット又はｐＨメーター付きデジタル・ビュレットによる滴定を用いる。

（解説）

アルカリ度とは、水中に含まれる炭酸水素塩、炭酸塩又は水酸化物などのアルカリ分を、これらに相当する炭酸カルシウム($CaCO_3$)の mg/L で表したものである。アルカリ度は、$CaCO_3$ 1mg/L 相当で１度とする。

詳細は、上水試験方法Ⅳ-1 14 に従う。

・操作

検水 100mL を白磁皿 300mL に採り、MR 混合指示薬(1)数滴(0.1～0.15mL)を加える。この際、水相が青色になったときは、炭酸水素塩、炭酸塩又は水酸化物が存在することを示すものであるため、ガラス棒でよくかき混ぜながら水相が赤紫色になるまで 0.01mol/L 硫酸で滴定し、要した硫酸の mL 数(a)を求める。

・ 濃度の計算　硫酸の mL 数(a)から、次式によって試料 1L 中の総アルカリ度 mg／L を算出する。

総アルカリ度($CaCO_3$)（mg/L）=a×(1000/検水 mL)×1

なお、当量濃度への換算式は以下の通りである。

アルカリ度（meq/L）＝総アルカリ度（mg/L）/50.05

注(1) 指示薬の代わりにｐＨ計を用いたときは、中和点のｐＨ値を 4.8 にする。濁りが高くて見にくいときは、ｐＨ計を使用するか、指示薬のみを入れた比較対照水を作り、見比べながら滴定するとよい。

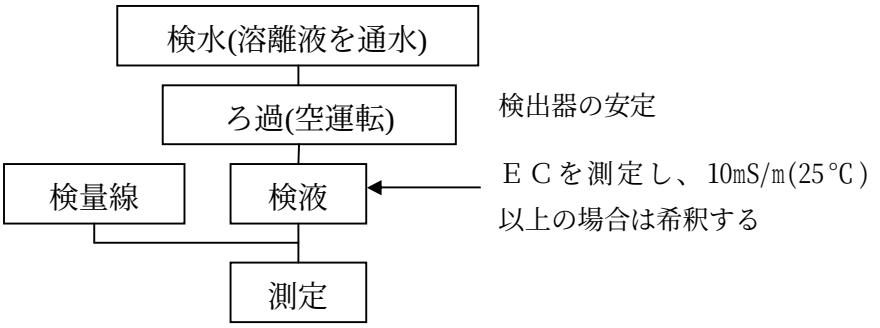
６．４．４ イオンクロマトグラフによる多成分分析

６．４．４．１　陽イオン類

陽イオン類をイオンクロマトグラフにより短時間で分離・同定・定量する。

(解説)

ここで陽イオン類とは、ナトリウム，カリウム，カルシウム,マグネシウムの各イオンをいう。これら陽イオンは原子吸光光度法または吸光光度法などにより、それぞれ別々に定量できるが、イオンクロマトグラフ法を使用すれば、短時間で分離・同定・定量をすることができる。詳細は河川水質試験方法（案）39.3.3 に従う。



図－６．１　イオンクロマトグラフ法の分析の流れ

・操作

あらかじめフィルター(５．１．３参照)で検水をろ過しておく。ただし、フィルターは使用前に少量の水で洗っておく。シリンジまたはオートサンプラーを用いて試水の一定量（例えば 50～200μＬ）をイオンクロマトグラフに注入し、各イオンの保存時間に相当するピーク高さ又はピーク面積を求める。検液の濃度が高いと予想される場合は、最初から希釈して注入する。濃厚溶液を注入すると、カラムの性能の低下が早くなる。ただし、検水を希釈した場合は、空試験として、検水と同量の水の測定を行う。

・ 検量線　陽イオン混合標準液(100mgNa,100mgK,100mgCa,100mgMg/L)0,0.1～100mL を 100mL のメスフラスコに段階的にとり、水を標線まで加える。この溶液を検液と同様に操作して指示値(ピーク高さ又はピーク面積)を測定し、ゼロを補正して各イオンの濃度(mg/L)と指示値との検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。

注)　イオンクロマトグラフの測定条件は装置の種類、方式の違い(サプレッサ方式またはノンサプレッサ方式)により異なるので、それぞれの装置の取扱説明書に従い、流量を設定する。

・ 濃度の計算　検量線から検水中の陽イオン濃度(mg/L)を算出する。検水を希釈して測定した場合は希釈倍率を乗じる。

６．４．４．２　陰イオン類

陰イオン類をイオンクロマトグラフにより短時間で分離・同定・定量する。

(解説)

ここで陰イオン類とは、塩化物，硫酸,亜硝酸及び硝酸の各イオンをいう。これらの陰イオンは、電極法，比色法，滴定法などによってそれぞれ別々に定量できるが、イオンクロマトグラフ法を使用すれば、短時間で分離・同定・定量をすることができる。

詳細は、上水試験法Ⅳ-2 1に従う。

・操作

１）前処理

試料をフィルター（５．１．３参照）でろ過(1)し、初めのろ液約 10mL を捨て、次のろ液を試験溶液とする。

測定対象の陰イオン濃度が定量上限を超えている場合には、水で希釈し、試験溶液とする(2)。

２）分析

試験溶液で洗浄したシリンジを用いて、サンプルループの数倍の容量(0.1mL のサンプルループであれば、すくなくとも 1mL)の試験溶液をイオンクロマトグラフに注入し、各陰イオンの保持時間に相当する位置のピーク高さ又はピーク面積を求める。

・検量線

陰イオン混合標準液(100mgCl,100mgSO_4,100mgNO_2,100mgNO_3/L) 0,0.1～100mL を段階的に数個の 100mL のメスフラスコにとり、各々に水を加え 100mL とする。

以下 ２)と同様に操作し、各陰イオンの濃度(mg/L)とピーク高さ又はピーク面積との検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。

・濃度の計算

２）で求めた検水のピーク高さまたはピーク面積を検量線に照らして陰イオンの濃度 a(mg/L)を求め、次式によって試料１L 中のそれぞれのイオン濃度を算出する。(3)

陰イオン(mg/L)＝a(mg/L)×希釈倍率

注(1)　試料中の粒子状物質は分離カラムの汚染や詰りの原因となるので、必ずフィルターでろ過する。

注(2)　注入した試料中のイオンが多いとカラムの交換容量が不足し、ピークの形状が変化する。また分離能の低下により検出限界値が悪くなり、検量線も直線域から外れる。このことから、多点検量線法によって直線性を確認し、測定可能な濃度の上限(カラム交換容量や測定条件より異なる)を見極め、高濃度の試料を定量する場合には、必要に応じて試料を希釈する。

なお、数機種のイオンクロマトグラフを用いて検討した結果、塩化物イオンで 40mg/L、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素で 60mg/L、硫酸イオンで 300mg/L までの濃度範囲では良好な直線関係が得られている。ちなみに、JIS K 0101(工業用水試験方法)では、試料のＥＣが 10mS/m 以上の場合には、10mS/m 以下になるように、水で一定の割合に薄めることが規定されている。

注(3) 亜硝酸イオンおよび硝酸イオンとして濃度を表すときには、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素イオンの濃度に、それぞれ 3.28，4.42 を乗じて算出する。

６．４．５　アンモニウムイオン(NH_4^+)

アンモニウムイオンの定量には、インドフェノール青吸光光度法、またはイオンクロマトグラフ法を用いる。

(解説)

アンモニウムイオンの定量には、インドフェノール青吸光光度法、イオンクロマトグラフ法が適用できるが、原則としてインドフェノール青吸光光度法を用いる。イオンクロマトグラフを使用するにあたっては、感度に注意する。

妨害物質が含まれている場合は、蒸留処理を行った後に測定を実施する。ただし、イオンクロマトグラフ法を適用する場合には、試料の蒸留処理は行わない。

６．４．５．１　インドフェノール青吸光光度法

アンモニウムイオンが次亜塩素酸イオン共存のもとで、フェノールと反応して生じるインドフェノール青の吸光度を測定してアンモニウムイオンを定量する。

定量範囲：NH_4^+　5～100μg

繰返し分析精度：変動係数で 2～10%

詳細は、JIS K 0102 42.2 に従う。

・ 操作

１）ＪIS 0102 42.1 の前処理を行った試料の適量(NH_4^+として 5～100μg を含む)をメスシリンダー（有栓形）50mL にとり、水を加えて約 30mL とする。

２）ナトリウムフェノキシド溶液 10mL を加えて振り混ぜる。

３）次亜塩素酸ナトリウム溶液(有効塩素 10g/L)5mL を加え、水を 50mL の標線まで加えた後、栓をして振り混ぜる。

４）液温を 20～25℃に保って約 30 分間(1)放置する。

５）この溶液の一部を吸収セルに移し、波長 630nm 付近の吸光度を測定する。

６）空試験として水 25mL をとり２）～５）の操作を行って吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

７）検量線からアンモニウムイオンの量を求め、試料中のアンモニウムイオンの濃度($mgNH_4^+/mL$)を算出する。

・ 検量線　アンモニウムイオン標準液(10μgNH_4^+/mL)0.5～10mL を段階的に 50mL のメスシリンダー(有栓形)にとり、２)～６)の操作を行って吸光度を測定し、アンモニウムイオン（NH_4^+)の量と吸光度との検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。

注(1)　液温が 20～25℃のとき約 30 分間で発色は最高となり、その後約 30 分間は安定である。

６．４．５．２ イオンクロマトグラフ法

６．４．４．１に同じ。試料中のアンモニウム態窒素を定量する。

- 操作　６．４．４．１に準じる。
- 検量線　アンモニウム態窒素標準液(0.1㎎N/㎖)の 0,0.1～25㎖ を 100㎖ のメスフラスコに段階的にとり、水を標線まで加えた標準液を調製する。これをイオンクロマトグラフに一定量注入し、ゼロを補正してアンモニウム態窒素の濃度(㎎N/L)と指示値(ピーク高さ又はピーク面積)との検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。
- 濃度の計算　操作で求めた検液のアンモニウム態窒素に相当するピークの指示値を検量線に照らして、検液中のアンモニウム態窒素の濃度(㎎N/L)を求める。検水を希釈して測定した場合は希釈倍率を乗じる。また、空試験として、希釈に用いた水で検水と同様の操作を行い補正する。

６．４．６　カルシウム(Ca)

カルシウムの定量にはイオンクロマトグラフ法又はフレーム原子吸光光度法を適用する。

６．４．６．１ イオンクロマトグラフ法

６．４．４．１に同じ。試料中のカルシウムを定量する。

- 操作　６．４．４．１に準じる。
- 検量線　カルシウム標準液(100mg/L)の 0,0.5～30mL を 100mL のメスフラスコに段階的にとり、水を標線まで加える。この溶液を６．４．４．１と同様に操作する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。
- 濃度の計算　６．４．４．１に準じて、検水中のカルシウムの濃度(mg/L)を算出する。

６．４．６．２　フレーム原子吸光光度法

試料をアセチレン・空気フレーム中に噴霧し、波長 422.7nm の原子吸光を測定して、カルシウムを定量する。

定量範囲：Ca 0.2～4mg/L

繰返し分析精度：変動係数で 2～10%(装置、測定条件などによって異なる。)

詳細は：JIS K 0102 50.2 に従う。

- 操作

１）試料の適量(Ca として 20～400μｇを含む)を 100mL のメスフラスコにとり、塩酸（1+1）2mL を加えた後、水を標線まで加える。

２）この溶液 10mL を乾いたビーカーにとり、ランタン溶液（50ｇ/L）1mL を加える。

３）２）の溶液を JIS K 0121 の 6.（操作方法）の操作に従って、フレーム中に噴霧し、波長 422.7nm の指示値（[1]）を読み取る。

４）空試験として、試料と同量の水をとり、１）～３）の操作を行って試料について得た指示値を補正する。

５）検量線からカルシウムの量を求め、試料中のカルシウムの濃度(mgCa/L)を算出する。

・ 検量線　カルシウム標準液(20μgCa/mL)1～20mLを100mLのメスフラスコに段階的にとり、試料と同じ条件によるように塩酸（1+1）を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について２）～４）の操作を行い、カルシウム（Ca）の量と指示値との検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。

注(1)　吸光度またはその比例値

６．４．７ ナトリウム（Na）

ナトリウムの定量にはイオンクロマトグラフ法又はフレーム原子吸光光度法を適用する。

６．４．７．１ イオンクロマトグラフ法

６．４．４．１に同じ。試料中のナトリウムを定量する。

- 操作　６．４．４．１に準じる。
- 検量線　ナトリウム標準液(100mg/L)の 0,0.1～30mL を 100mL のメスフラスコに段階的にとり、水を標線まで加える。この溶液を６．４．４．１と同様に操作する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。
- 濃度の計算　６．４．４．１に準じて、検水中のナトリウムの濃度(mg/L)を算出する。

６．４．７．２　フレーム原子吸光光度法

試料をアセチレン・空気フレーム中に噴霧し、波長 589.0nm の原子吸光を測定して、ナトリウムを定量する。

定量範囲：Na 0.05～4mg/L

繰返し分析精度：変動係数で 2～10%（装置、測定条件などによって異なる）

詳細は、JIS K 0102 48.2 に従う。

・操作

１）試料を JIS K 0121 の 6.（操作方法）の操作に従って、フレーム中に噴霧し、波長 589.0nm の指示値(1)を読み取る。

２）空試験として、水を用いて１）の操作を行って、試料について得た指示値を補正する。

３）検量線からナトリウムの量を求め、試料中のナトリウムの濃度（mgNa/L）を算出する。

- 検量線　ナトリウム標準液（10μgNa/mL）0.5～40mL を 100mL のメスフラスコに段階的にとり、水を標線まで加える。この溶液に対して、１）及び２）の操作を行ってナトリウム（Na）の量と指示値との検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、試料測定時に行う。

注(1)　吸光度又はその比例値

６．４．８　マグネシウム（Mg）

マグネシウムの定量にはイオンクロマトグラフ法又はフレーム原子吸光光度法を適用する。

６．４．８．１　イオンクロマトグラフ法

６．４．４．１に同じ。試料中のマグネシウムを定量する。

- 操作　６．４．４．１に準じる。
- 検量線　マグネシウム標準液（100mg/L）0,0.1～30mL を 100mL のメスフラスコに段階的にとり、水を標線まで加える。この溶液を６．５．１と同様に操作する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。
- 濃度の計算　６．４．４．１に準じて、検水中のマグネシウムの濃度（mg/L）を算出する。

６．４．８．２　フレーム原子吸光光度法

試料をアセチレン・空気フレーム中に噴霧し、波長 285.2nm の原子吸光を測定してマグネシウムを定量する。

定量範囲：Mg 20～400μg/L

繰返し分析精度：変動係数で 2～10%（装置、測定条件などによって異なる。）

詳細は、JIS K 0102 51.2 に従う。

- 操作
  １）試料の適量（Mg として 2～40μg を含む）を 100mL のメスフラスコにとり、塩酸（1+1）2mL を加えた後、水を標線まで加える。
  ２）この溶液 10mL を乾いたビーカーにとり、ランタン溶液（50g/L）1mL を加える。
  ３）２）の溶液を JIS K 0121 の 6.（操作方法）の操作に従って、フレーム中に噴霧し、波長 285.2nm の指示値(1)を読み取る。
  ４）空試験として、試料と同等の水を取り１）～３）の操作を行って、試料について得た指示値を補正する。
  ５）検量線からマグネシウムの量を求め、試料中のマグネシウムの濃度（mgMg/L）を算出する。

・ 検量線

マグネシウム標準液（2μgMg/mL）1～20mL を 100mL のメスフラスコに段階的にとり、試料と同じ条件になるように塩酸（1+1）を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について２）～４）の操作を行って、マグネシウム(Mg)の量と指示値との検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、試料測定時に行う。

注(1)　吸光度またはその比例値

６．４．９ カリウム（K）

カリウムの定量にはイオンクロマトグラフ法又はフレーム原子吸光光度法を適用する。

６．４．９．１ イオンクロマトグラフ法

６．４．４．１に同じ。試料中のカリウムを定量する。

- 操作　６．４．４．１に準ずる。
- 検量線　カリウム標準液（100mg/L）0,0.1～30mL を 100mL のメスフラスコに段階的にとり、水を標線まで加える。この溶液を６．４．４．１と同様に操作する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。
- 濃度の計算　６．４．４．１に準じて、検水中のカリウムの濃度（mg/L）を算出する。

６．４．９．２　フレーム原子吸光光度法

試料をアセチレン・空気フレーム中に噴霧し、波長 766.5nm の原子吸光を測定して、カリウムを定量する。

定量範囲：K 0.05～5μg/L

繰返し分析精度：変動係数で 2～10%（装置、測定条件などによって異なる）

詳細は、JIS K 0102 49.2 に従う。

・操作

１）試料を JIS K 0121 の 6.（操作方法）の操作に従って、フレーム中に噴霧し、波長 766.5nm の指示値(1)を読み取る。

２）空試験として、水を用いて１）の操作を行って、試料について得た指示値を補正する。

３）検量線からカリウムの量を求め、試料中のカリウムの濃度（mgK/L）を算出する。

・検量線

カリウム標準液（10μgK/mL）0.5～50mL を 100mL のメスフラスコに段階的にとり、水を標線まで加える。この溶液に対して１）及び２）の操作を行い、カリウム(K)の量と指示値の検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。

注(1)　吸光度又はその比例値

６．４．１０　全アルミニウム（Al）

全アルミニウムの定量には、原子吸光光度法又はICP発光分析法や吸光光度法を適用する。

６．４．１０．１ フレーム原子吸光光度法

試料を前処理した後、アセチレン・一酸化二窒素フレーム中に噴霧し、波長309.2nmの原子吸光を測定して、アルミニウムを定量する。

定量範囲：Al 5～100μg/L

繰返し分析精度：変動係数で2～10%（装置、測定条件などによって異なる）

詳細は、JIS K 0102 58.2に従う。

１）準備操作　JIS K 0102 58.2(3)に準ずる。

２）操作

① １）の準備操作を行った試料の適量（Alとして0.5～10mgを含む）を100mLのメスフラスコにとり、塩酸1mLを加え、水を標線まで加える。

② この溶液50mLを乾いたビーカーにとり、塩化カリウム溶液(100g/L)2mLを加える。

③ ②の試料をJIS K 0121の6.（操作方法）の操作に従って、アセチレン・一酸化二窒素フレーム(1)中に噴霧し、波長309.2nmの指示値(2)を読み取る。

④ 空試験として、試料と同量の水を取り、①～③の操作を行って指示値を測定し、試料について得た指示値を補正する。

⑤ 検量線からアルミニウムの量を求め、試料中のアルミニウムの濃度（mgAl/L）を算出する。

・検量線

アルミニウム標準液(0.5mgAl/mL)1～20mLを100mLのメスフラスコに段階的にとり、試料と同じ条件になるように塩酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について、②～④の操作を行ってアルミニウム(Al)の量と指示値との検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、試料測定時に行う。

注(1)　多燃料フレームの方が高感度を得られる。

注(2)　吸光度又はその比例値

６．４．１０．２ フレームレス原子吸光光度法

試料を前処理した後（濃度が極めて薄い場合は濃縮操作を行う）、フレームレス原子吸光光度法により波長 309.3nm で測定して、アルミニウムを定量する。

定量下限値：0.001mg/L

繰返し分析精度：変動係数で 5～10%

詳細は、上水試験方法 VI-3 の 6.2 に従う。

１）前処理　上水試験方法 VI-3 の 1.3 の 4)(1)に準ずる。(1)

２）操作

１）の前処理操作を行った試料検液を、上水試験方法 VI-3 の 1.3 の 4)(2)に従って波長 309.3nm で吸光光度を測定する。

・検量線

アルミニウム標準液 0,1～10mL を段階的に数個の 100mL のメスフラスコにとり、各々に硝酸を検液と同じ濃度になるように加え、水を加えて 100mL とする。以下６．４．１０．１の２）と同様に操作して吸光度を測定し、アルミニウム濃度(mg/L)と吸光度との検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、試料測定時に行う。

・ 濃度の計算

２）で求めた検液の吸光度を、検量線に照らしてアルミニウム濃度(mg/L)を求め、次式によって試料 1L 中のアルミニウムの mg 量を算出する。

$$\text{アルミニウム(Al mg/L)} = a(\text{mg/L}) \times \frac{\text{検液 mL}}{\text{検水 mL}}$$

注(1)　ガラス器具からアルミニウムが溶出して影響を受けることがあるので、他の材質（石英又はポリテトラフルオロエチレン）の器具を用いる。

６．４．１０．３ ICP 発光分析法

試料を前処理した後、誘導結合プラズマ中に噴霧し、アルミニウムによる発光を波長 309.271nm で測定して、アルミニウムを定量する。

定量範囲：Al 0.08～4mg/L

繰返し分析精度：変動係数で 2～10%（装置、測定条件によって異なる。）

詳細は、JIS K 0102 58.4 に従う。

１）準備操作

準備操作は、次のとおり行う。

試料を JIS K 0102 5.5 によって処理する。

備考１．準備操作を行った試料のナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの濃度が高くアルミニウムの濃度が低い場合には、試料 100mL をとり、JIS K 0102 58.1 C) 1)～5)のクロロホルムを JIS K 8051 に規定する 3-メチル-1-ブタノールに代えた操作を行って 3-メチル-1-ブタノール層を共栓試験管に移し入れる。この場合は、JIS K 0102 58.1 C) 6)の硫酸ナトリウムを添加して水分を除く操作は省略してよい。

２）操作

① １）の準備操作を行った試料を JIS K 0116 の 5.8（ICP 発光分光分析の定量分析）に従って、プラズマトーチ中に噴霧し、波長 309.271nm 発光強度を測定する(1)(2)(3)。

② 空試験として、１）の準備操作で試料と同量の水をとり、試料と同様に１）及び２）①の操作を行って、試料について得た発光強度を補正する。

③ 検量線からアルミニウムの量を求め、試料中のアルミニウムの濃度（mgAl/L）を算出する。

・検量線

アルミニウム標準液(20μgAl/mL)0.4～20mL(4)(5)を 100mL のメスフラスコに段階的にとり、準備操作を行った試料と同じ条件になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について２）①の操作を行う。別に、空試験として水について検量線の作成に用いた標準液と同じ条件になるように酸を加えた後、２）①の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、アルミニウム(Al)の量と発光強度との検量線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

注(1) 波長の異なる２本のスペクトル線を同時測定が可能な装置では、内標準法を用いることができる。内標準法を用いるときは、１）で処理した試料の適量を 100mL のメスフラスコにとり、イットリウム溶液（50μgY/mL）[JIS K 0102 47.の注(8)による] 10mL を加え、２）①の試料と同じ条件になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について２）①の噴霧操作を行って波長 309.271nm と同時に 371.029nm（イットリウム）の発光強度を測定し、アルミニウムとイットリウムとの発光強度の比を求める。

別に、アルミニウム標準液（20μgAl/mL）0.4～20mL を 100mL のメスフラスコに段階的にとり、イットリウム溶液（50μgY/mL）10mL をそれぞれ加え、２）①の試料と同じ条件になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について２）①の噴霧操作を行って波長 309.271nm と同時に 371.029nm の発光強度を測定し、アルミニウムの濃度に対するイットリウムの発光強度比の検量線を作成する。この検量線から、試料について得た発光強度比に相当するアルミニウムの量を求め、試料中のアルミニウムの濃度(mgAl/L)を算出する。

注(2)　塩類の濃度が高い試料で検量線法が適用できない場合には、JIS K 0116 の 9.2.1(3)に規定する標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。

注(3)　高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次スペクトル線を用いて測定してもよい。

また、精度、正確さを確認してあれば、他の波長を用いてもよい。

注(4)　備考 1.によって準備操作を行い、3-メチル-1-ブタノール層をそのまま噴霧する場合の検量線は、アルミニウム標準液(20μgAl/mL)を適当な濃度(1～4μgAl/mL)に薄め、その 1～5mL を段階的にとり、水で 100mL とした後、試料と同様に備考 1.及び２）①と②の操作を行ってアルミニウム(Al)の量と発光強度との検量線を作成する。

注(5)　カルシウム及びマグネシウムを同時に試験する場合には、混合標準液[(20μgCa,10μgMg,20μgAl)/mL]を用いて、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成するとよい。

６．４．１０．４　キノリノール吸光光度法

微酸性にした試料に、塩化ヒドロキシルアンモニウムと 1,10-フェナントロリンを加えて鉄をマスキングした後、8-キノリノール及び酢酸アンモニウムを加え、生成する錯体をクロロホルムで抽出する。シアン化カリウムを含む塩化アンモニウム溶液で洗浄して、アルミニウムとともに抽出された銅、ニッケルなどを除去した後、アルミニウム錯体の吸光度を測定してアルミニウムを定量する。

定量範囲：Al 5～50μg

繰返し分析精度：変動係数で 3～10%

詳細は、JIS K 0102 58.1 に従う。

・操作

① JIS K 0102 5.の操作(1)を行った試料の適量(2)（Al として 5～50μg を含む）をとり、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液（100g/L）1mL と、1,10-フェナントロリン溶液（1g/L）5mL を加えて振り混ぜ、アンモニア水（1+2）を滴加して pH を約 3.5(3)に調節する。

② 水を加えて液量約 80mL とした後、約 15 分間放置する。

③ キノリノール溶液（10g/L）3mL と酢酸アンモニウム溶液（150g/L）10mL とを加え、アンモニア水（1+2）を滴加して pH を 5.2～5.5(4)に調節する。

④ この溶液を分液漏斗に移し、水を加えて液量を約 100mL とした後、クロロホルム 10mL を加え、約 1 分間激しく振り混ぜて放置する。

⑤　クロロホルム層を分離して、別の分液漏斗に移し入れ、シアン化カリウム-塩化アンモニウム溶液 25mL を加え、振り混ぜて放置する。

⑥　クロロホルム層を 30mL の共栓試験管に入れ、硫酸ナトリウム約 1g を加えて軽く振り混ぜて水分を除く。

⑦ クロロホルム層の一部を吸収セルに移し、クロロホルムを対照液として波長 390nm 付近の吸光度を測定する。

⑧ 空試験として、水約 70mL をとり、①～⑦の操作を行って吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

⑨ 検量線からアルミニウムの量を求め、試料中のアルミニウムの濃度（mgAl/L）を算出する。

・検量線　アルミニウム標準液（1μgAl/mL）5～50mL を分液漏斗に段階的にとり、水を加えて液量約 70mL とし、以下①～⑧の操作を行ってアルミニウム（Al）の量と吸光度との検量線を作成する。

注(1)　JIS K 0102 5.のうち 5.3 の方法は用いない。有機物が少ない試料の場合には、試料 100mL につき塩酸 5mL を加え、静かに加熱して液量が約 1/5 になるまで濃縮してもよい。

注(2)　一般に試料は 50～100mL とし、最大 500mL まで用いてもよい。

注(3)　ブロモフェノールブルー指示薬を用いる。

注(4)　ブロモクレゾールグリーン指示薬を用いる。pH が 5.2～5.5 の範囲にならないときは、塩酸（1+2）またはアンモニア水（1+2）を用いて調節する。

備考 2.　フッ化物イオンが試料に含まれる場合には、フッ化物イオン 0.5mg に対し硫酸ベリリウム 36mg を加えておけば、妨害を防ぐことができる。

備考 3.　クロムが存在する場合には、pH5.2～5.5 における抽出はできるだけ低温で行う。氷水で冷却するとよい。

備考 4.　マンガンが多量に含まれる場合には、錯体を抽出したクロロホルム溶液を、塩化ヒドロキシルアンモニウムを加えた pH7 以下の酢酸-酢酸アンモニウム溶液で洗浄してマンガンを除去する。

備考 5. チタン、モリブデンなどが含まれている場合には、③の操作で、銅、ニッケル、コバルトなどを除いた後、更に pH10 のアンモニアアルカリ性塩化アンモニウム溶液（50g/L）25mL に過酸化水素（30%）2mL を加えた溶液でクロロホルム層を洗浄する。

備考 6. この方法では、鉄 0.45mg までの存在は影響ない。

備考７. アルミニウムと鉄を同時に定量する場合には、次のように操作する。①の塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(100g/L)1mL と 1,10-フェナントロリン溶液(1g/L)5mL を加える操作を省略し、以下、②～⑦の操作を行って波長 390nm 付近の吸光度 A と 470nm 付近の吸光度 B を測定する。

別に空試験として、水約 80mL をとり、③～⑦の操作を行って試料について得た吸光度 A 及び吸光度 B を補正し、それぞれ吸光度 A’及び B’とする。波長 470nm 付近の鉄(Ⅲ)の検量線から吸光度 B’に相当する鉄(Ⅲ)の量を求め、鉄の濃度(mgFe/L)を算出する。

また、吸光度 B’に相当する鉄(Ⅲ)の量を波長 390nm 付近の鉄(Ⅲ)の検量線に適用して、波長 390nm 付近での鉄(Ⅲ)による吸光度 C を差し引き、波長 390nm 付近のアルミニウムによる吸光度 D を求める。

吸光度 D を用い、波長 390nm 付近のアルミニウムの検量線からアルミニウムの量を求め、試料中のアルミニウムの濃度(mgAl/L)を算出する。

・検量線

アルミニウム標準液(1μgAl/mL)5～50mL を分液漏斗に段階的にとり、水を加えて液量約 80mL とし、③～⑥の操作を行って波長 390nm 付近の吸光度を測定する。別に、鉄(Ⅲ)標準液(10μgFe/mL)(※)0.5～10mL を分液漏斗に段階的にとり、水を加えて液量約 80mL とし、③～⑥の操作を行って波長 470nm 付近及び波長 390nm 付近の吸光度を測定する。空試験として水約 80mL をとり③～⑥の操作を行って、波長 470nm 付近及び波長 390nm 付近の吸光度を測定し、アルミニウム標準液及び鉄(Ⅲ)標準液について得た吸光度を補正する。アルミニウム(Al)の量と波長 390nm 付近の吸光度、鉄(Fe)の量と波長 470nm 付近の吸光度及び波長 390nm 付近の吸光度との検量線を作成する。

注(※)　鉄(Ⅲ)標準液(10μgFe/mL)　JIS K 8982 に規定する硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)・12 水 8.63g をとり、硫酸(1+1)20mL と水を加えて溶かし、1000mL のメスフラスコに移し入れ、水を標線まで加える。この溶液を鉄(Ⅲ)標準液(1mgFe/mL)とし、その 10mL を 1000mL のメスフラスコにとり、硫酸(1+1)10mL を加えた後、水を標線まで加える。

６．４．１１　硝酸イオン（NO_3^-）

硝酸イオンの定量にはイオンクロマトグラフ法、銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法を適用する。

６．４．１１．１　イオンクロマトグラフ法

６．４．４．２に同じ。

本法の定量下限は 0.01mg/L で、定量下限付近における測定精度は、変動係数（ＣＶ）が 10%以下になるように測定条件を設定する。

・操作

１）　前処理　６．４．４．２に準ずる。

２）　分析　　６．４．４．２に順ずる。

・ 検量線　硝酸態窒素標準液 0,0.2～100mL を段階的に数個の 100mL のメスフラスコにとり、各々に水を加えて 100mL とする。以下　２）と同様に操作し、硝酸態窒素の濃度(mg/L)とピーク高さ、又はピーク面積との検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。

・ 濃度の計算　２）で求めた検水のピーク高さ又はピーク面積の検量線に照らして硝酸態窒素の濃度 a（mg/L）を求め、次式によって試料 1L 中の硝酸態窒素の濃度を算出する。

硝酸態窒素（Nmg/L）= a（mg/L）× 希釈倍率

６．４．１１．２　銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法

試料中の硝酸イオンを銅・カドミウムカラムによって還元して亜硝酸イオンとし、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法によって定量し、硝酸イオンの濃度を求める。

定量範囲：NO_3^- 0.8～8μg

繰返し分析精度：変動係数で 3～10%

詳細は、JIS K 0102 43.2.3 に従う。

・操作

１）試料をグラスファイバーフィルターでろ過し、初めのろ液（約 50mL）は捨てる[2][3]。その後のろ液の適量（NO_3^-として 8μg 以上、NO_2^-及び NO_3^-の合量が NO_3^-として 80μg 以下を含む。）を 100mL のメスフラスコにとる。

２）これに塩化アンモニウム-アンモニア溶液 10mL を加え、さらに、水を標線まで加えて還元用溶液とする。

３）上部の円筒形分液漏斗に還元用溶液を入れ、銅・カドミウムカラム内の液面を充てん剤よりわずかに上部に保ちながら約 10mL/min で流下させ、流出液 30mL を捨てる。還元用溶液を追加し、同様に流下させ、その後の 30mL をメスシリンダー50mL に集める。

４）この流出液から 10mL を共栓試験管にとり、６．４．１２．２．２）および３）の操作を行う。

５）空試験として、水を 100mL のメスフラスコにとり、２）～４）の操作を行って吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

６）検量線から４）での流出液 10mL 中の硝酸イオンの量を求め、試料中の硝酸イオンの濃度（亜硝酸イオン及び硝酸イオンの合量の濃度（硝酸イオン換算量））（$mgNO_3^-/L$）を算出する。

７）別に６．４．１２．２によって試料中の亜硝酸イオンの濃度（$mgNO_2^-/L$）を算出する。

８）次式によって試料中の硝酸イオン濃度（$mgNO_3^-/L$）を算出する。

$$N=a-b\times1.348$$

ここに、N：硝酸イオン（$mgNO_3^-/L$）

a：６）で算出した試料中の亜硝酸イオン及び硝酸イオンの合量（$mgNO_3^-/L$）

b：７）で求めた試料中の亜硝酸イオン（$mgNO_2^-/L$ ）

1.348：亜硝酸イオンを硝酸イオンの相当量に換算するときの係数（62.00／46.01）

・ 検量線　硝酸イオン標準液（10μgNO_3^-/mL）0.8～8mL を 100mL のメスフラスコに段階的にとり、２）～５）の操作を行って硝酸イオン（NO_3^-）の量と吸光度との検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。

注(2)　注(1)による。ただし、凝集沈澱処理しても色が残る場合にはこの方法を適用することはできない。このような場合には６．４．１１．１によって定量する。

注(3)　酸化性物質及び還元性物質は妨害するので、あらかじめ除去する。残量塩素などの酸化性物質が共存する場合には、当量の亜硫酸ナトリウム溶液（6.3g/L）または亜ひ酸ナトリウム溶液（JIS K 8044 に規定する三酸化二ひ素 0.5g を水酸化ナトリウム溶液（40g/L）5mL に溶かした後、塩酸（1+11）6mL を加え水で 100mL とする）を加えた後に試験を行う。

また、亜硫酸イオンなどの還元性物質が共存する場合には、弱アルカリ性にして当量の過酸化水素（1+100）を加えた後に試験を行う。

６．４．１２　亜硝酸イオン(NO_2^-)

亜硝酸イオンの定量にはイオンクロマトグラフ法又はナフチルエチレンジアミン吸光光度法を適用する。

６．４．１２．１ イオンクロマトグラフ法

６．４．４．２に同じ。本法の定量下限は 0.01mg/L で、定量下限付近における測定精度は、ＣＶ（変動係数）が 10%以下になるように測定条件を設定する。

・操作

１）　前処理　６．４．４．２に同じ。

２）　分析　　６．４．４．２に同じ。

・検量線　亜硝酸態窒素標準液 0,0.2～100mL を段階的に 100mL のメスフラスコにとり、各々に水を加えて 100mL とする。以下 ２）と同様に操作し、亜硝酸態窒素の濃度(mg/L)とピーク高さ又はピーク面積との検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。

・濃度の計算　２）で求めた検水のピーク高さ又はピーク面積の検量線に照らして亜硝酸態窒素の濃度 a（mg/L）を求め、次式によって試料 1L 中の亜硝酸態窒素の濃度を算出する。

亜硝酸態窒素（Nmg/L）= a（mg/L）× 希釈倍率

６．４．１２．２　ナフチルエチレンジアミン吸光光度法

試料にスルファニアミド（4-アミノベンゼンスルホンアミド）を加え、これを亜硝酸イオンによってジアゾ化し、N-1-ナフチルエチレンジアミン（二塩化 N-1-ナフチルエチレンジアンモニウム）を加えて生じる赤色のアゾ化合物の吸光度を測定して亜硝酸イオンを定量する。

定量範囲：NO_2^- 0.6～6μg

繰返し分析精度：変動係数で 3～10%

詳細は、JIS K 0102 43.1.1 に従う。

・操作

１）試料をグラスファイバーフィルターでろ過し、初めのろ液（約 50mL）は捨て、その後のろ液(1)の適量（NO_2^-として 0.6～6μg を含む）を 10mL のメスシリンダー（有栓形）にとり、水を加えて 10mL とする。

２）４-アミノベンゼンスルホンアミド溶液 1mL を加えて振り混ぜ、約 5 分間放置した後、二塩化 N-1 ナフチルエチレンジアンモニウム溶液 1mL を加えて振り混ぜ、室温で約 20 分間放置する。

３）溶液の一部を吸収セルに移し、波長 540nm 付近の吸光度を測定する。

４）空試験として、水 10mL を 10mL のメスシリンダー（有栓形）にとり、２）および３）の操作を行って吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

５) 検量線から亜硝酸イオンの量を求め、試料中の亜硝酸イオンの濃度（mgNO_2^-/L）を算出する。

・ 検量線　亜硝酸イオン標準液（2μg NO_2^-/mL）3～30mL を段階的に 100mL のメスフラスコにとり、水を標線まで加える。その中からそれぞれ 10mL を 10mL のメスシリンダー（有栓形）にとり、２）～４）の操作を行って亜硝酸イオン（NO_2^-）の量と吸光度との検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。

注(1)　ろ過しても、色、濁りが残る場合には、JIS K 0101 の 36.アンモニウムイオン 36.1.1 凝集沈殿法(3)操作（3.1）の硫酸亜鉛による凝集沈殿法、又は硫酸アルミニウム凝集沈殿法によって除去する。硫酸アルミニウム凝集沈殿法は、試料 100mL につき硫酸カリウムアルミニウム溶液（JIS K 8255 に規定する硫酸カリウムアルミニウム・12 水 5g を水に溶かして 100mL とする）2mL 及び水酸化ナトリウム溶液（40g/L）を加えて水酸化アルミニウムのフロックを生成させ、数分間放置した後、ろ過（初めのろ液約 20mL は捨てる）して透明な溶液とする。凝集沈澱処理すると水酸化アルミニウムに亜硝酸イオンが一部吸着されて発色が低下するので、別に亜硝酸イオン標準液（2μgNO_2^-/mL）を段階的にとり、同様に処理したものを用いて検量線を作成し定量する。

６．４．１３　硫酸イオン（SO_4^{2-}）

硫酸イオンの定量には、イオンクロマトグラフ法又は比濁法（クロム酸バリウム吸光光度法）を適用する。

６．４．１３．１ イオンクロマトグラフ法

６．４．４．２に同じ。本法の定量下限は 0.2mg/L で、定量下限付近における測定精度は変動係数（ＣＶ）が 10%以下になるように測定条件を設定する。

・操作

１）　前処理　６．４．４．２に準ずる。

２）　分析　　６．４．４．２に準ずる。

・検量線　硫酸イオン標準液 0,0.2～100mL を段階的に 100mL のメスフラスコにとり、各々に水を加えて 100mL とする。以下２）と同様に操作し、硫酸イオン濃度(mg/L)とピーク高さ又はピーク面積との検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。

・濃度の計算　２）で求めた検水のピーク高さ、又はピーク面積の検量線に照らして硫酸イオン濃度 a（mg/L）を求め、次式によって試料 1L 中の硫酸イオン濃度を算出する。

硫酸イオン(SO_4^{2-}mg/L) = a (mg/L)×希釈倍率

６．４．１３．２　比濁法（クロム酸バリウム吸光光度法）

試料にクロム酸バリウムの酸懸濁液を加えて硫酸バリウムを沈殿させ、次に、カルシウムイオンを含むアンモニア水とエタノールとを加え、過剰のクロム酸バリウムを沈殿させ、遠心分離する。

硫酸イオンと置換して生じたクロム酸イオンの黄色の吸光度を測定して硫酸イオンを定量する。

定量範囲：　SO_4^{2-}　50～500μg

繰返し分析精度：変動係数で 3～10%

詳細は、JIS K 0102 41.1 に従う

・操作　操作は、次のとおり行う

１）試料 10mL（SO_4^{2-}として 50～500μg を含む）を遠沈管にとり、20～30℃に保つ。これに 20～30℃に保ったクロム酸バリウムの酸懸濁液 4mL を加えて振り混ぜ、2～3 分間放置する。

2)カルシウムを含むアンモニア水の上澄み液 1mL をビュレット又はピペットで静かに加えて混ぜ、さらに、エタノール(95%)10mL を加えて 1 分間振り混ぜた後、約 10 分間放置する。

3）これを遠心分離して、その上澄みを吸収セルにとり、波長 370nm 付近の吸光度を測定する。

4）空試験として、水 10mL をとり、１）～３）の操作を行って吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

5）検量線から硫酸イオンの量を求め、試料中の硫酸イオンの濃度（mg SO_4^{2-}/L）を算出する。

・検量線　硫酸イオン標準液（0.1mg SO_4^{2-}/mL）0.5～5mL を遠沈管に段階的にとり水で 10mL とした後、１）～４）の操作を行って硫酸イオン（SO_4^{2-}）の量と吸光度と検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。

６．４．１４ 塩化物イオン（Cl-）

塩化物イオンの定量には、イオンクロマトグラフ法又は硝酸銀滴定法を適用する。

６．４．１４．１ イオンクロマトグラフ法

６．４．４．２に同じ。本法の定量下限は 0.2mg/L で、定量下限付近における測定精度は、ＣＶ（変動係数）が 10%以下になるように測定条件を設定する。

・操作

１） 前処理　　６．４．４．２に準ずる。

２） 分析　　６．４．４．２に準ずる。

・検量線　塩化物イオン標準液 0,0.2～40mL を 100mL のメスフラスコにとり、各々に水を加えて 100mL とする。以下２）と同様に操作し、塩化物イオン濃度(mg/L)とピーク高さ、またはピーク面積との検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。

・濃度の計算　２）で求めた検水のピーク高さ又はピーク面積の検量線に照らして塩化物イオン濃度 a（mg/L）を求め、次式によって試料 1L 中の塩化物イオン濃度を算出する。

塩化物イオン(Cl^-mg/L) = a (mg/L)×希釈倍率

６．４．１４．２ 硝酸銀滴定法

試料のｐＨを約７に調節し、ウラニン（フルオレセインナトリウム）[9-(2-カルボキシフェニル)-6-ヒドロキシ-3H-キサンテン-3-オン二ナトリウム塩]溶液を指示薬として、硝酸銀溶液で滴定して塩化物イオンを定量する。

定量範囲： Cl^- 1mg 以上

詳細は、JIS K 0102 35.1 に従う。

・操作

操作は、次のとおり行う。

１）試料 50ml（Cl^-20mg 以上を含む場合には適量をとり、水を加えて 50mL とする）をビーカーにとる。

２）試料が酸性の場合には、炭酸ナトリウム溶液(50g/L)で、また、アルカリ性の場合には硝酸(1+65)を用いて pH を約 7 に調節する。

３）デキストリン溶液 5mL 及びフルオレセインナトリウム溶液(2g/L)を 1,2 滴加えてかき混ぜる。

４）静かにかき混ぜながら 40mmol/L 硝酸銀溶液で滴定する。黄緑の蛍光が消失してわずかに赤くなったときを終点とする。

５）次式によって試料中の塩化物イオン濃度（mg Cl^-/L）を算出する。

$$C = a \times f \times \frac{1000}{V} \times 1.418$$

ここに、C：塩化物イオン（mg Cl^-/L）

a：滴定に要した 40mmol/L 硝酸銀溶液（mL）

f：40mmol/L 硝酸銀溶液のファクター

V：試料（mL）

1.418：40mmol/L 硝酸銀溶液 1mL の塩化物イオン相当量（mg）

注）塩化物イオン濃度が低い場合は、検水を蒸発させて 10 倍濃縮し、上記操作を行う。

６．４．１５ りん酸イオン（PO_4^{3-}）

りん酸イオンの定量には、モリブデン青（アスコルビン酸還元）吸光光度法を適用する。

６．４．１５．１ モリブデン青（アスコルビン酸還元）吸光光度法

りん酸イオンが七モリブデン酸六アンモニウム及びタルトラトアンチモン（Ⅲ）酸カリウムと反応して生成するヘテロポリ化合物をL(+)-アスコルビン酸で還元し、生成したモリブデン青の吸光度を測定してりん酸イオンを定量する。

定量範囲：PO_4^{3-} 2.5～75μg

繰返し分析精度：変動係数で2～10%

詳細は、JIS K 0102 46.1.1に従う。

・操作

操作は次のとおり行う。

１）試料の適量（PO_4^{3-}として2.5～75μgを含む）を25mLのメスシリンダー（有栓形）にとり、水を25mLの標線まで加える。

２)モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液2mLを加えて振り混ぜた後、20～40℃で、約15分間放置する。

３）溶液の一部を吸収セルに移し、波長880nm付近の吸光度を測定する。

４）空試験として、水 25ml をとり、２）及び３）の操作を行って吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

５）検量線からりん酸イオンの量を求め、試料中のりん酸イオンの濃度（mg PO_4^{3-}/L）を算出する。

・検量線　りん酸イオン標準液（5μg PO_4^{3-}/mL）0.5～15mLを25mLのメスシリンダー（有栓形）に段階的にとり、１）～４）の操作を行ってりん酸イオン（PO_4^{3-}）の量と吸光度との検量線を作成する。検量線の作成は６．１に従い、検液測定時に行う。

６．４．１６ 溶解性有機態炭素（DOC）

溶解性有機態炭素の定量には、燃焼酸化-赤外線式 TOC 自動計測法又は湿式酸化法を適用する。

６．４．１６．１　燃焼酸化-赤外線式 TOC 自動計測法

計測器へ連続的に供給した試料に、酸を加えてｐＨを 2 以下にし、通気して無機態炭素を除去した後、その一定量をキャリヤーガスとともに高温の全炭素測定管に送り込み、有機物中の炭素を二酸化炭素としその濃度を非分散型赤外線ガス分析計で測定して溶解性有機態炭素（DOC）の濃度を求める。

定量範囲：C　0.05～150㎎/L（装置の形式によって異なる）

繰返し分析精度：変動係数（ＣＶ）で 3～10%

詳細は、JIS K 0102 22.2 に従う。

・準備操作　準備操作は次のとおり行う。

１）試料を計測器に供給して、指示値が安定したことを確認する。

２）指示値から、試料中の溶解性有機態炭素（DOC）の濃度（㎎C/L）を求める。

６．４．１６．２　湿式酸化法

溶解性有機態炭素を二酸化炭素とする方式には、燃焼酸化方式のほかに酸化剤（ペルオキソ二硫酸塩）を添加して、高圧高温下で湿式酸化分解（例えば、約 2Mpa 200℃）する方式がある。この方式には、試料のｐＨを 2 以下とし、ばっ気して無機態炭素を除去した後に測定する方式と、試料を酸性にし酸化剤を加えて全炭素を定量して、別に試料を酸性にし有機物が分解されない温度（約 130℃）で無機態炭素を定量して全炭素の量から無機態炭素の量を差し引いて溶解性有機態炭素の量を求める方式の二種類がある。

JIS K 0102 22.2 備考 4 に従う。

６．４．１７ 化学的酸素要求量（COD_{Mn}）

100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量を測定する。

（解説）

試料を硫酸酸性とし、酸化剤として過マンガン酸カリウムを加え、沸騰水浴中で 30 分間反応させ、そのとき消費した過マンガン酸の量を求め、相当する酸素の量（mgO/L）で表す。

定量範囲：COD_{Mn} 0.5～11mgO/L

詳細は、JIS K 0102 17 に従う。

・操作

操作は、次のとおりに行う。

１）試料(1)の適量(2)を 300mL の三角フラスコにとり、水を加えて 100mL とし、振り混ぜながら硝酸銀溶液（200g/L）5mL(3)(4)と硫酸(1+2)10mL を加える。

２）5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液 10mL を加えて振り混ぜ、直ちに沸騰水浴中に入れ(5)(6)、30 分間加熱する(7)。

３）水浴から取り出し、しゅう酸ナトリウム溶液（12.5mmol/L）10mL を加えて振り混ぜ、よく反応させる(8)。

４）溶液を約 60℃に保ち、5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液でわずかに赤い色を呈するまで滴定する。

５）別に、水 100mL を 300mL の三角フラスコにとり、１）～４）の操作を行う(9)。

６）次の式によって COD_{Mn}(mgO/L)を算出する。

$$COD_{Mn} = (a-b)\times f\times \frac{1000}{V} \times 0.2$$

ここに、COD_{Mn}： 100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(mgO/L)

a： 滴定に要した 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液(mL)

b： 水を用いた試験の滴定に要した 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液(mL)

f： 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクター

V： 試料(mL)

0.2： 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液の 1mL の酸素相当量(g)

注(1) 懸濁物を含む場合には、よく振り混ぜて均一にした後、手早く採取する。

注(2) 30 分間熱した後の 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液の残留量が 4.5～6.5mL になるような量。ただし、試料の COD_{Mn} が 10mgO/L 以下の場合には、100mL とする。

試料の適量は予備試験を行って決める。

COD_{Mn}の概略値がわかっている場合には、次の式によって試料の適量（VmL）を求めることができる。

$$V=4.5（または3.5〜5.5）\times \frac{1000\times 0.2}{試料の\ COD_{Mn}\ 予想値(mg0\ /L)}$$

ここに、V：試料の採取量(ml)

4.5（又は3.5〜5.5）：5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の反応予想量(mL)

0.2：5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液1mLの酸素相当量(mg)

注(3) 硝酸銀溶液(200g/L)に代え、これに対応する硝酸銀の粉末を加えてもよい。

注(4) 試料中に塩化物イオンが存在する場合は当量になるまで加え、更に5mLを加える。ただし、塩化物イオンが多く、硝酸銀溶液（200g/L）10mL以上を必要とする場合には、硝酸銀溶液（500g/L）を用いて当量よりも2mL過剰に加えるか、又は粉末にした硝酸銀を当量よりも1g過剰に加え、更に水5mLを加える。

塩化物イオン1gに対する硝酸銀($AgNO_3$)の当量は4.8gである。通常の海水[塩化物イオン(18g/L)]100mLと当量の硝酸銀は8.64gで、添加量は9.6gとなる。

注(5) 多数の試料を一度に入れると、水浴の沸騰が止まるおそれがあるだけでなく、取り出したときのしゅう酸ナトリウム溶液（12.5mmol/L）の添加操作の所要時間だけ加熱時間のずれが生じるおそれがある。その所要時間だけの間隔をおいて入れるとよい。

注(6) 三角フラスコが倒れないように、その首に鉛製、鉄製などのリング状のおもりをつける。

注(7) このとき、三角フラスコ300mL中の試料の液面は沸騰水浴の水面下になるように保つ。

注(8) 塩化銀に酸化マンガン(IV)が混入し、反応にやや時間を要することがある。

注(9) 塩化物イオンの多い試料に硝酸銀溶液(200g/L)5mL以上を加えた場合も、この操作では硝酸銀溶液（200g/L）5mLを用いる。

６．４．１８ クロロフィル量（Chl-a）

クロロフィルは、SCOR/UNESCO 法（アセトン抽出による吸光光度法）を適用する。

（解説）

クロロフィルとは、光合成を行う生物中に存在する葉緑体に含まれ、マグネシウムを含んだ緑色色素である。

６．４．１８．１ 試料の採取及び保管

水で洗浄したポリエチレンびんに採取し、できるだけ速やかに試験する。速やかに試験ができない場合は、前処理のろ過操作までを行い、フィルター上の沈殿物を-20℃で凍結して保管し、3 週間以内に試験する。

注）クロロフィルの抽出溶液は光によって変化しやすいので、ろ過、抽出の試験操作は直射日光を避けて行う。

６．４．１８．２ SCOR/UNESCO 法（アセトン抽出による吸光光度法）

検水をろ過し、フィルター上の沈殿物中のクロロフィルをアセトンで抽出し、吸光光度法により波長 750nm，663nm，645nm，630nm の吸光度を測定し、クロロフィル a の濃度を求める。

定量下限値：クロロフィル a として 2μg/L

測定精度：定量下限値付近は変動係数（ＣＶ）約 20%

詳細は、上水試験方法 20 に従う。

・操作

１）前処理　検水 1L またはその適量（クロロフィル a として 2～20μg を含む量）に炭酸マグネシウム懸濁液 1mL を加え、よく振り混ぜた後グラスファイバーフィルター（直径 47mm，ろ過径 1μm 程度）で吸引ろ過する。ろ過が終了してもしばらくは吸引を続け、フィルター上の水分を完全に除く。

２）沈殿物をろ過したフィルターを乳鉢に入れ、アセトン溶液 2～3mL を加えてすりつぶす。十分にすりつぶした後、容量 15mL の刻線付共栓遠心沈殿管に移し、更にアセトン溶液 2～3mL で乳鉢を数回洗い、洗液も遠心沈殿管に合わせ、アセトン溶液の全量を約 12mL にする。

３）遠心沈殿管は栓をして 1 時間冷暗所に静置後、1500×g 程度で 10 分間遠心分離を行い、上澄み液を 20mL のメスシリンダー（有栓形）20mL に取り、これを検液とする。

４）検液の一部を吸収セル(50mm)に採り、アセトン溶液を対照とし、分光光度計を用いて波長 750nm，663nm，645nm，630nm における吸光度をそれぞれ測定する。

5）空試験としてアセトン溶液にて、それぞれの波長で吸光度を測定しておき、試料について得た吸光度を補正する。

注）波長 750nm における吸光度が、吸収セル 10mm 当たり 0.005 以上のときは、検液が濁っているため、吸収セルおよびメスシリンダー中の検液を遠心沈殿管に戻し、精製アセトン数滴を加えて再び遠心分離を行い、上澄液を 20mL のメスシリンダーに移し、これを検液として上記の方法によって吸光度を測定する。

6）濃度の計算　4）で求めた 663nm，645nm，630nm の吸光度から 750nm の吸光度を差し引き、吸収セル 10mm あたりに換算したときの値を e_{663}，e_{645}，e_{630} とし、次式によって検液 1L 中のクロロフィル量を求める。

クロロフィル a(aμg) = 11.64 e_{663} - 2.16 e_{645} + 0.10 e_{630}

したがって、試料 1L 中のクロロフィル a の mg 量は次式によって算出する。

$$\text{クロロフィル a（mg/L）} = \frac{\text{a}\times\text{検液 mL}}{1000} \times \frac{1000}{\text{検水 mL}}$$